

U e b e r
**Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf
Diazosalicylsäure**

und
das bei der Explosion der Diazosalicylsäure auftretende
Zersetzungsproduct.

Eine von der philosophischen Facultät der Universität Rostock

genehmigte

Promotionsschrift

von

Carl Hartmann Ernst Kraushaar,

Doctor philos.

CASSEL.

Druck von Carl Landsiedel.

1868.



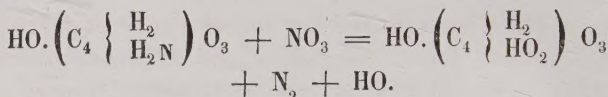
Digitized by the Internet Archive
in 2026

Das Streben der Chemiker der Neuzeit geht nicht etwa, wie das früher der Fall war, dahinaus, unsere Wissenschaft durch die Entdeckung möglichst viel neuer Körper zu bereichern, sondern durch das Studium der chemischen Verbindungen und deren Zersetzungsproducte Aufschluss über ihre Constitution, über ihre rationelle Zusammensetzung zu erhalten. Dieses Streben der heutigen Chemie ist namentlich durch die Einführung neuer Reagentien in die organische Chemie gefördert worden, und zwar sind besonders wichtig für die Fortentwicklung unserer Wissenschaft: das von Gerhardt zuerst angewandte Phosphoroxychlorid und das Phosphorchlorid, sowie die von Lautemann zuerst zur Reduction der Oxysäuren benutzte Jodwasserstoffsäure und die durch die Arbeiten von Griess so wichtig gewordene salpetrige Säure.

Letztere wurde, nachdem Piria*) unter dem Einfluss derselben das Asparagin in Aepfelsäure übergeführt hatte, ein allgemein angewandtes Reagens auf Amidosäuren. Der Vorgang bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf heisse wässrige Lösungen der Amidosäuren ist derart, dass, während der Stickstoff des Amids und derjenige der salpetrigen Säure entweicht, sich die der Amidosäure correspondirende Oxysäure bildet und Wasser ausgeschieden wird. Dieser Process lässt sich am einfachsten erklären und am anschaulichsten darstellen, wenn wir die **Kolbesche** Ansicht über die Constitution der Amidosäuren adoptiren. Nach dieser sind die Amidosäuren, wie die ursprüngliche Muttersubstanzen, wirkliche Säuren, in denen nur ein Wasserstoffatom des Radicals durch Amid vertreten ist und sie sind nicht, wie das viele Chemiker annehmen, Derivate des Ammoniaks. Die Umwandlung der Amidosäuren in Oxysäuren lässt sich hiernach durch folgendes Beispiel, welches den Ueber-

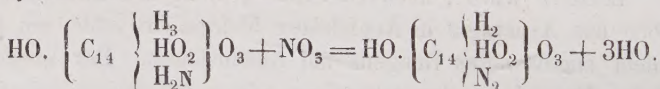
*) Annalen der Chemie B. 68, S. 343.

gang der Amidoessigsäure in Oxyessigsäure zeigt, veranschaulichen.



Auf diese Art hat man das Alanin in Milchsäure, die Amidobenzoësäure in Oxybenzoësäure u. s. w. übergeführt.

Bis zur Zeit, wo Griess seine Epoche machenden Arbeiten ausführte, kannte man keine andere als die eben beschriebene Art der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidosäuren. Griess liess nicht, wie das früher geschah, die salpetrige Säure auf heisse wässerige, sondern auf alkoholische, ätherische oder kalte wässerige Lösungen der Amidosäuren wirken. Er bekam dabei eine von der früher bekannten ganz abweichende Reaction und entdeckte eine ganz neue Klasse von Verbindungen, seine Diazosäuren. Die Diazosäuren unterscheiden sich von den ursprünglichen Säuren dadurch, dass in ihnen zwei Wasserstoffatome des Radicals durch zwei Atome Stickstoff vertreten sind. Ihre Entstehung aus den Amidosäuren mag durch folgende Gleichung, welche die Bildung der Diazosalicylsäure darstellt, veranschaulicht werden:



Nachdem Griess *) zuerst die amidirten Derivate der Dinitro-, Nitro- und Nitrochlorphenylsäure in die entsprechenden Diazoverbindungen übergeführt hatte, lehrte er uns die Darstellung der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure und ihre Homologen, sowie die Bildung der Diazoanis-Amidoanissäure, der Diazosalyl-Salpetersäure und der Diazobenzoë-Salpetersäure kennen. Schmitt **) stellte zuerst die Diazophenylschwefelsäure und die Diazosalicylsäure dar.

Was die Diazosäuren für unsere Wissenschaft ganz besonders interessant und wichtig macht, ist ihre grosse Reactionsfähigkeit. Diese, welche die Substitution anderer Körper in das Säureradical mit Leichtigkeit auszuführen ermöglicht, hat

*) Annalen der Chemie B. 113, S. 201; B. 117, S. 1; B. 120, S. 125.

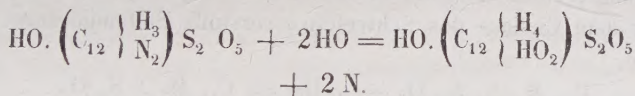
**) Annalen der Chemie B. 120, S. 144; dessen Habilitationsarbeit. Marburg 1864.

ihre Ursache in dem lockeren Verband, mit welchem die zwei Atome Stickstoff an die Säure geknüpft sind.

So stellte Griess*) aus der Diäzobenzoë-Amidobenzoë-säure die Chlor-, Jod-, Monobrom- und Tribrombenzoë-säure u. s. w. dar, während Schmitt und v. Gehren**) durch die Einwirkung von Flusssäure auf obige Doppelsäure die Fluorbenzoë-säure gewonnen und somit zum ersten Male das Fluor in eine organische Verbindung einführten.

Ganz besonders interessant sind die Zersetzungen der Diazosäuren mit Wasser. Dieselben gehen derart vor sich, dass entweder die der Diazosäure entsprechende Oxysäure entsteht, oder die ursprüngliche Säure zurückgebildet wird; in einigen Fällen tritt jedoch auch eine gänzliche Verharzung der Diazosäure ein. Die Umwandlung der Diazosäure in die entsprechende Oxysäure geht in der Weise vor sich, dass die aus dem Säureradical austretenden und entweichenden zwei Stickstoffatome durch zwei Atome Wasser, welche sich hierbei in Wasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd spalten, ersetzt werden.

Schmitt***) stellte so die Oxyphenylschwefelsäure aus der Diazophenylschwefelsäure dar.



Wird bei der Zersetzung einer Diazosäure mit Wasser die ursprüngliche Säure zurückgebildet, so entsteht wahrscheinlich primär die entsprechende Oxysäure, welche dann durch Abgabe von zwei Sauerstoffatomen in die ursprüngliche Säure übergeht. Der hierbei freiwerdende Sauerstoff tritt nicht gasförmig auf, sondern steht jedenfalls mit der Entstehung der sich bei dieser Reaction immer bildenden braunen Harze in Verbindung. Wird die Zerlegung in Alkohol vorgenommen, so wird der Sauerstoff auch zur theilweisen Oxydation des Alkohols verwandt.

Wenn es gelänge, sämmtliche Diazosäuren auf die angegebene Weise in Oxysäuren überzuführen, so hätten wir in den

*) Annalen der Chemie B. 117, S. 13.

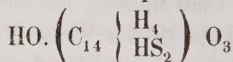
**) v. Gehrens Inauguraldissertation. Marburg 1866.

***) Annalen der Chemie B. 120, S. 148.

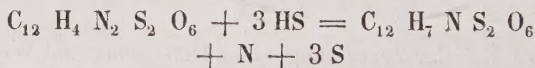
Diazosäuren ein Zwischenglied zwischen den Amido- und Oxy-säuren.

Da Schwefelwasserstoffgas in seinem chemischen Wirken ein Analog des Wassers ist, so müsste man durch den Einfluss desselben unter geeigneten Umständen aus den Diazosäuren den Oxy-säuren analoge Schwefelverbindungen erhalten. Diese Schwefelverbindungen würden also an Stelle eines Wasserstoffatoms des Radicals die Atomgruppe HS_2 enthalten. Analog wie man der Atomgruppe HO_2 den Namen Hydroxyl gegeben hat, könnte man die Atomgruppe HS_2 Hydrosulfür nennen, und obigen Schwefelverbindungen wäre demnach der Namen Hydrosulfür-säuren beizulegen.

Um ein Beispiel anzuführen, würde die Hydrosulfürben-zoëssäure folgender Formel entsprechen:



Es schien mir von hohem Interesse, festzustellen, ob in der That solche Schwefelverbindungen existiren, ob sich die von mir angedeutete Art der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs experimentell bestätigen lasse, zumal Schmitt *) in einer vorläufigen Notiz erwähnt, er habe aus Diazophenylschwefelsäure unter dem Einfluss des Schwefelwasserstoffs Sulfanilidsäure erhalten.



Diese Reaction stimmt mit der von mir hypothetisch angedeuteten Art der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Diazosäuren nicht überein, und es schien mir deshalb von grosser Wichtigkeit, durch das Experiment zu entscheiden, ob Schwefelwasserstoff auch auf andere Diazosäuren in der von Schmitt beschriebenen oder aber in der von mir hypothetisch angedeuteten Art wirkt.

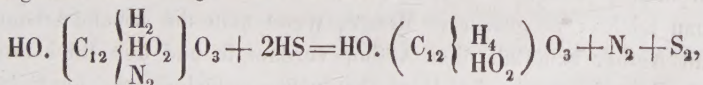
Zum Ausgangspunkt meiner Versuche, welche ich im Folgenden kurz beschreiben werde, diente mir die Diazosalicylsäure. Ich wählte dieselbe, weil sie sich leicht darstellen lässt und sich, da sie im freien Zustand existirt, zum Studium der Diazosäuren besonders eignet.

*) Annalen der Chemie B. 120, S. 162.

Nach Schmitts*) Vorschrift stellte ich mir die Diazosalicylsäure durch Einleiten von salpetriger Säure in die mit etwas Salzsäure angesäuerte alkoholische Lösung der salzsauren Amidosalicylsäure dar. Die sich hierbei ausscheidende salzsaure Diazosalicylsäure wurde zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser ausgewaschen; beim Auswaschen mit Wasser spaltet sie sich in freie Diazosalicylsäure und Salzsäure.

Von vornherein musste ich darauf verzichten, Schwefelwasserstoffgas auf eine Lösung der Diazosalicylsäure einwirken zu lassen, weil letztere ohne Zersetzung in keinem Lösungsmittel löslich ist. Ich suspendirte deshalb die Säure einmal in Wasser, dann in Alkohol und drittens in Aether und leitete einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hinzu. In allen drei Fällen fand eine Zerlegung statt.

Ich habe oben erwähnt, dass bei der Zersetzung der Diazosäuren mit Wasser in einigen Fällen die ursprüngliche Säure zurückgebildet wird und dass es wahrscheinlich ist, dass dieser Rückbildung die Entstehung der betreffenden Oxysäure vorausgeht, welche dann unter Abgabe von zwei Atomen Sauerstoff in die ursprüngliche Säure übergeht. Der Process bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Diazosalicylsäure ist ein ganz analoger: unter Stickstoffentwicklung und Ausscheidung von Schwefel wird Salicylsäure zurückgebildet. Dieser Rückbildung geht jedenfalls die Entstehung der betreffenden Schwefelverbindung, der Hydrosulfürsalicylsäure, voraus. Trotzdem alle meine Versuche, diese Säure zu fixiren, vergebens waren, ist die Existenz derselben wohl nicht zu bezweifeln, denn nur auf die angegebene Weise lässt sich die Rückbildung der Salicylsäure aus Diazosalicylsäure unter dem Einfluss des Schwefelwasserstoffs erklären. Diese Reaction, welche sich durch folgende Gleichung darstellen lässt:



Diazosalicylsäure

Salicylsäure

verläuft jedoch nicht so glatt, sondern ist stets von der Bildung eines braunen harzartigen Körpers begleitet, und wenn man die

*) Dessen Habilitationsarbeit. Marburg 1864.

Zersetzung in Alkohol oder Aether vornimmt, bemerkt man einen eigenthümlichen penetranten Geruch.

Während in den Fällen, wo bei der Zersetzung der Diazosäuren mit Wasser die ursprüngliche Säure zurückgebildet wird, das Auftreten freien Sauerstoffs nicht beobachtet wird, scheidet sich bei der Zersetzung der Diazosalicylsäure mit HS in der That freier Schwefel aus.

Ich will nun zur näheren Beschreibung meiner Versuche übergehen.

Leitet man zu in Wasser suspendirter Diazosalicylsäure Schwefelwasserstoffgas, so findet schon in der Kälte eine Zersetzung statt; unter Stickstoffentwicklung verschwindet die Diazosalicylsäure, während sich grosse Mengen freien Schwefels, sowie ein rothbrauner harzartiger Körper ausscheiden. Nimmt man zu dieser Reaction so viel Wasser, als erforderlich ist, um die Diazosalicylsäure in kurzer Zeit vollständig zu zersetzen, so bildet der ausgeschiedene Schwefel mit dem Wasser eine milchig trübe Flüssigkeit. Nimmt man hingegen weniger Wasser, so ballt sich der freiwerdende Schwefel mit noch nicht zersetzter Diazosalicylsäure und dem ausgeschiedenen Harz zu einem rothbraunen flockigen Körper zusammen, während die überstehende, durch aufgelöstes Harz rothgefärbte Flüssigkeit vollkommen klar bleibt. Diese Art der Zersetzung, welche ganz ebenso wie die erstere verläuft, nur mit dem Unterschiede, dass gewisse Mengen Diazosalicylsäure unzersetzt bleiben, gewährt vor der anderen den bedeutenden Vorzug, dass man eine ganz klare und keine milchig trübe Lösung erhält. Verdampft man dieselbe nach dem Filtriren, so bleibt ein fast schwarzer, von wenigen Krystallen — dieselben sind mit den Wasserdämpfen nicht unerheblich flüchtig -- durchzogener Rückstand. Diese Krystalle, welche nichts anderes als Salicylsäure sind, erhält man leichter in grösserer Menge, wenn man die frische Lösung mit Aether schüttelt, den Aether verdampft und den Rückstand mit Benzol, worin das Harz fast völlig unlöslich ist, auszieht; beim Verdampfen des Benzols erhält man fast vollkommen reine Salicylsäure ohne Beimengung von Schwefel. Man kann den beim Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand auch mit wenig heissem Wasser ausziehen und die erhaltene braune Lö-

sung mit Thierkohle entfärben; es krystallisirt dann beim Erkalten fast ganz reine Salicylsäure.

Der oben erwähnte braune flockige Körper, welcher sich bei der Zersetzung der Diazosalicylsäure mit Schwefelwasserstoff und wenig Wasser ausscheidet, gibt, nach dem Trocknen, an Schwefelkohlenstoff den Schwefel und dann an Alkohol das rothbraune Harz ab; als Rückstand bleibt die noch nicht zersetzte Diazosalicylsäure.

Da es mir nicht unmöglich schien, dass die Zersetzung der primär entstehenden Hydrosulfürsalicylsäure durch den vollständigen Abschluss der Luft verhindert werden könne, so stellte ich in dieser Richtung Versuche an, fand aber, dass die Zerlegung der Diazosalicylsäure mit Schwefelwasserstoff durch den Abschluss der Luft keine Veränderung erleidet, sondern dass auch hierbei unter Stickstoffentwicklung und Ausscheidung von Schwefel Salicylsäure zurückgebildet wird.

Ich musste also auf andere Weise die Hydrosulfürsalicylsäure zu fixiren suchen und änderte zu diesem Zwecke die Reaction derart ab, dass ich die Diazosalicylsäure anstatt in Wasser in Alkohol suspendirte. Auch hier tritt alsbald nach dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs Zersetzung ein, und man erhält, vorausgesetzt, dass genug Alkohol zugegen ist, eine vollkommen klare rothe Lösung, aus welcher sich beim Verdampfen eine Menge von rother harzartiger Schmiere durchgezogene Krystalle abscheiden.

Diese Krystalle zeigen unter dem Mikroskop zweierlei Form, die eine octaedrisch (Schwefel) und die andere nadel-förmig (Salicylsäure). Die Krystalle letzterer Form, die Salicylsäure, durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether oder Benzol von dem Schwefel und dem rothen Harz zu trennen, ist nicht thunlich; leicht gelingt die Trennung mit heissem Wasser, worin sich die Salicylsäure und Antheile des braunen Harzes lösen. Aus der erhaltenen braunen Lösung krystallisirt, nach dem Entfärben mit Thierkohle, beim Erkalten fast reine Salicylsäure. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Diazosalicylsäure, wenn letztere in Alkohol suspendirt ist, ist also zu Anfang keine Schwefelausscheidung bemerkbar, vielmehr tritt der Schwefel erst beim Verdunsten des Alkohols auf. Trotz-

dem kann man nicht unbedingt annehmen, dass die Hydrosulfürsalicylsäure in alkoholischer Lösung bis zu einem gewissen Grade beständig sei und sich erst beim Eindampfen ihrer Lösung in Schwefel und Salicylsäure spalte. Weil nämlich der Schwefel in Alkohol etwas löslich ist, kann diese Spaltung der Hydrosulfürsalicylsäure bereits vor dem Eindampfen ihrer Lösung, ja schon in ihrem Entstehungsmoment vor sich gegangen, dabei aber der frei werdende Schwefel in Lösung geblieben sein. In der That zerfällt die Hydrosulfürsalicylsäure gleich nach ihrem Entstehen in Schwefel und Salicylsäure, was daraus erhellt, dass, wenn bei der Zersetzung der Diazosalicylsäure mit Schwefelwasserstoff weniger Alkohol zugegen ist, so dass derselbe also zum Auflösen des freiwerdenden Schwefels nicht mehr hinreicht, sich gleich zu Anfang Schwefel ausscheidet. Je nach der Menge des vorhandenen Alkohols sind dem ausgeschiedenen Schwefel dann öfters unzersetzte Diazosalicylsäure, seltner kleine Mengen des auch hierbei stets auftretenden rothen harzartigen Körpers beigemengt; letzterer bleibt vielmehr meistens vollständig gelöst.

Nachdem die von mir bis jetzt beschriebenen Versuche zur Darstellung der Hydrosulfürsalicylsäure nur negative Resultate ergeben hatten, suchte ich meinen Zweck dadurch zu erreichen, dass ich die Diazosalicylsäure, während sie in Aether suspendirt war, dem Einfluss des Schwefelwasserstoffs aussetzte; aber auch dies war vergebens. Die Reaction verläuft nämlich genau so wie die in Alkohol, d. h. man erhält, wenn viel Aether zugegen ist, eine vollkommen klare rothe Lösung; bei weniger Aether bleibt eine gewisse Menge Schwefel ungelöst, öfters mit unzersetzter Diazosalicylsäure vermischt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein von rother harzartiger Schmiere durchzogenes Gemenge von Schwefel- und Salicylsäurekrystallen zurück, aus welchem die Salicylsäure mit heissem Wasser ausgezogen werden kann.

Die im Vorigen beschriebenen drei Zersetzungsweisen der Diazosalicylsäure verlaufen, was die Hauptsache anbelangt, ganz analog, und zeigen nur wenige durch das verschiedene Lösungsvermögen der vorhandenen Flüssigkeiten bedingte Unterschiede. Während bei Gegenwart von Wasser sogleich

sämmtlicher Schwefel und eine gewisse Menge des rothen harzartigen Körpers ausgeschieden werden, bleiben bei Alkohol und Aether eine gewisse Menge Schwefel und sämmtliches Harz gelöst. Der rothe harzartige Körper scheint, namentlich leicht in wässriger Lösung, eine weitergehende Zersetzung, welche sich durch Bräunung zu erkennen gibt, zu erleiden.

Um gleiche Mengen Diazosalicylsäure zu zersetzen, hat man mehr Wasser als Alkohol und mehr Alkohol als Aether nöthig. Es hat das wahrscheinlich darin seinen Grund, dass die als Endproduct auftretende Salicylsäure in Aether reichlicher als in Alkohol und in Alkohol reichlicher als in Wasser löslich ist.

Dass die im Vorigen als Salicylsäure bezeichneten Krystalle in der That Salicylsäure sind, bewies die damit ausgeführte Elementaranalyse, welche folgendes Resultat ergab:

0,3008 Grm. Substanz, gaben 0,6725 Grm. Kohlensäure und 0,1288 Grm. Wasser.

	berechnet:				gefunden:		
C	84	60,87			60,97		
H	6	4,35			4,75		
O	48	34,78			—		
	138	100,00					

Ferner zeigte die wässrige Lösung die der Salicylsäure eigene charakteristische Reaction mit Eisenchlorid; auch lag der Schmelzpunkt der Säure bei 159° C.

Der bei der Zersetzung der Diazosalicylsäure mit Schwefelwasserstoff entweichende Stickstoff wurde quantitativ auf folgende Art bestimmt. In einem durch einen zweifach durchbohrten Kork verschlossenen Kolben wird eine bestimmte Menge Substanz mit Wasser übergossen. Durch den Kork gehen zwei Glasröhren, von denen die eine, knieförmig gebogen, unter Quecksilber führt und die andere durch Kautschuk mit einem Kohlensäureapparat in Verbindung steht. Nachdem der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, wird die knieförmig gebogene Röhre unter eine mit concentrirter Kalilauge gefüllte, durch das Quecksilber abgesperrte, calibrierte Glasröhre gerichtet und dann der Kautschukschlauch, welcher die Verbindung mit dem Kohlensäureapparat herstellt, gelöst und rasch mit einem Schwefelwasserstoffapparat verbunden. Dieser besteht aus

einem grossen runden Kolben, worin durch Erwärmen von Schwefelantimon mit concentrirter Salzsäure ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoffgas erzeugt wird; letzteres durchstreicht dann zunächst eine Waschflasche mit Wasser. Unter dem Einfluss des Schwefelwasserstoffgases wird die Diazosalicylsäure zersetzt und der entweichende Stickstoff sammelt sich in der calibrirten Röhre; zum Schluss wird die Flüssigkeit etwas erwärmt und so lange Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet, bis in der calibrirten Röhre alle Gasblasen verschluckt werden.

Auf diese Weise lieferten:

0,5223 Grm. Substanz bei 0° C und 760 Mm. Druck 67 CC Stickstoff, welche 0,0840 Grm. entsprechen, während nach der Berechnung 0,0891 Grm. hätten erhalten werden müssen.

Wenn auch diese Zahlen nicht vollständig übereinstimmen, wie das bei der Grösse der angewendeten Apparate am Ende auch nicht auffallend ist, liefern sie doch den hinlänglichen Beweis, dass bei der Zersetzung der Diazosalicylsäure durch Schwefelwasserstoff sämmtlicher Stickstoff entweicht.

Wenn die Zersetzung nach der von mir angedeuteten glatten Art verlief, müssten sich gerade zwei Atome Schwefel ausscheiden, jedoch zeigten die ausgeführten quantitativen Bestimmungen viel grössere Mengen ausgeschiedenen Schwefels. Worin die dadurch angezeigte weitergehende Zersetzung des Schwefelwasserstoffs ihren Grund hat, ist mir bis dahin nicht erklärlich, zumal die ausgeschiedenen Schwefelmengen sehr variabel waren. So wurden bei der Zersetzung von 0,3692 Grm. Diazosalicylsäure 0,1045 Grm. Schwefel ausgeschieden, statt der berechneten Menge von 0,0720 Grm. Zwei andere Bestimmungen, auf die gleiche Menge Substanz berechnet, gaben 0,1258 Grm. und 0,1390 Grm. Schwefel.

Nur kurz sei erwähnt, dass der Versuch, Schwefelwasserstoffgas auf trockene Diazosalicylsäure, oder wenn solche in Benzol suspendirt ist, wirken zu lassen, ohne Erfolg blieb.

Durch meine Versuche habe ich den Beweis geliefert, dass Schwefelwasserstoffgas auf Diazosalicylsäure nicht in der von Schmitt bei der Diazophenylschwefelsäure gefundenen Weise wirkt, und wenn es mir auch nicht gelungen ist, die Hydrosulfürsalicylsäure zu fixiren, so ist nach Obigem die Exi-

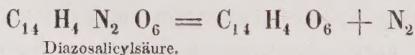
stenz derselben doch höchst wahrscheinlich. Dennoch wird die Darstellung derselben zum Beweis, dass Schwefelwasserstoffgas in der von mir angedeuteten Art wirkt, nöthig sein. Einstweilen hat meine Ansicht viel Wahrscheinlichkeit für sich, denn wie wollte man sonst die Rückbildung der Salicylsäure aus Diazosalicylsäure unter dem Einfluss des Schwefelwasserstoffgases erklären?

Ich glaube gewiss, dass die Darstellung der Hydrosulfürsalicylsäure noch gelingen wird, und es wäre auch sehr interessant, mit andern Diazosäuren in dieser Richtung Versuche anzustellen.

Erhitzt man die Diazosalicylsäure wenig über 100° C., so explodirt sie sehr heftig unter Hinterlassung eines gelben stickstofffreien Körpers. Ich habe einige Versuche angestellt, um Aufschluss über die Natur dieses Körpers zu erlangen, und wenn auch diese Versuche noch keineswegs abgeschlossen sind, so will ich doch das bis dahin Gefundene kurz mittheilen.

Der Körper ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, löst sich aber in concentrirter Ammoniakflüssigkeit, leichter in Kalilauge auf und wird aus diesen Lösungen durch Salzsäure wieder gefällt.

Griess *) erhielt bei der Zersetzung der Diazobenzoë-Amidobenzoessäure durch Erhitzen unter Entweichen von zwei Atomen Stickstoff neben Amidobenzoësäure einen Körper, welchen er nach der Formel $C_{14} H_4 O_4$ zusammengesetzt glaubt, und den er hiernach Benzacrylsäure nennt. Die Benzacrylsäure würde sich von der Benzoësäure durch den Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff unterscheiden. Analog müsste das bei der Zersetzung der Diazosalicylsäure auftretende Product der Formel $C_{14} H_4 O_6$ entsprechen:



Diazosalicylsäure.

Es müssten also gerade zwei Atome Stickstoff entweichen. Dieselben volumetrisch zu bestimmen, war wegen der Heftigkeit der Explosion nicht thunlich; auch wollte es mir nicht gelingen, die Menge des bei der Zersetzung bleibenden Rückstandes zu bestimmen, weil stets gewisse Quantitäten des Rückstandes bei der Explosion aus den Kolben geschleudert wurden.

Die mit dem Zersetzungsproduct vorgenommenen Analysen ergaben folgendes Resultat:

*) Annalen der Chemie. B. 117, S. 19.

- 1) 0,2181 Grm. Substanz lieferten 0,5442 Grm. CO_2
und 0,0768 Grm. HO .
2) 0,2496 Grm. Substanz „ 0,6215 „
und 0,0823 Grm. HO .
3) 0,2054 Grm. Substanz „ 0,5156 „
und 0,0710 Grm. HO .

Wie folgende Zusammenstellung zeigt, stimmen diese Zahlen nicht mit der Formel $\text{C}_{14} \text{H}_4 \text{O}_6$ überein:

berechnet:		gefunden:		
		1.	2.	3.
C 84	61,77	68,04	67,91	68,45
H 4	2,94	3,91	3,66	3,84
O 48	35,29	—	—	—
136	100,00			

Da es nicht unmöglich schien, dass die analysirte Substanz nicht rein war, so wurde der Körper zunächst in Kalilauge gelöst, mit Salzsäure gefällt, ausgewaschen und getrocknet. Die nun dann vorgenommene Analyse lieferte andere Zahlen;

0,2749 Grm. Substanz gaben 0,6500 Grm. CO_2
und 0,1005 Grm. HO .

berechnet:		gefunden
C 61,77		64,46
H 2,94		4,05
O 35,29		—
100,00		

Der Kohlenstoffgehalt hat sich also dem nach der Formel $\text{C}_{14} \text{H}_4 \text{O}_6$ berechneten etwas genähert.

Meine Zeit erlaubte mir bis jetzt nicht, weitere Versuche mit diesem interessanten Körper anzustellen, und ich will nur noch erwähnen, dass es wohl nicht unwahrscheinlich sein dürfte, dass die analysirte Substanz immer noch nicht rein war und vielleicht erst durch abermaliges Lösen in Kalilauge etc. rein erhalten werden kann.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium der polytechnischen Schule in Cassel ausgeführt, und ich fühle mich verpflichtet, dem Vorstande dieses Institutes, Herrn Dr. R. Schmitt, welcher mich vielfach durch seinen Rath unterstützte, hiermit öffentlich meinen Dank auszusprechen.



17. 1910-1911
18. 1911-1912
19. 1912-1913
20. 1913-1914
21. 1914-1915
22. 1915-1916
23. 1916-1917
24. 1917-1918
25. 1918-1919
26. 1919-1920
27. 1920-1921
28. 1921-1922
29. 1922-1923
30. 1923-1924
31. 1924-1925
32. 1925-1926
33. 1926-1927
34. 1927-1928
35. 1928-1929
36. 1929-1930
37. 1930-1931
38. 1931-1932
39. 1932-1933
40. 1933-1934
41. 1934-1935
42. 1935-1936
43. 1936-1937
44. 1937-1938
45. 1938-1939
46. 1939-1940
47. 1940-1941
48. 1941-1942
49. 1942-1943
50. 1943-1944
51. 1944-1945
52. 1945-1946
53. 1946-1947
54. 1947-1948
55. 1948-1949
56. 1949-1950
57. 1950-1951
58. 1951-1952
59. 1952-1953
60. 1953-1954
61. 1954-1955
62. 1955-1956
63. 1956-1957
64. 1957-1958
65. 1958-1959
66. 1959-1960
67. 1960-1961
68. 1961-1962
69. 1962-1963
70. 1963-1964
71. 1964-1965
72. 1965-1966
73. 1966-1967
74. 1967-1968
75. 1968-1969
76. 1969-1970
77. 1970-1971
78. 1971-1972
79. 1972-1973
80. 1973-1974
81. 1974-1975
82. 1975-1976
83. 1976-1977
84. 1977-1978
85. 1978-1979
86. 1979-1980
87. 1980-1981
88. 1981-1982
89. 1982-1983
90. 1983-1984
91. 1984-1985
92. 1985-1986
93. 1986-1987
94. 1987-1988
95. 1988-1989
96. 1989-1990
97. 1990-1991
98. 1991-1992
99. 1992-1993
100. 1993-1994
101. 1994-1995
102. 1995-1996
103. 1996-1997
104. 1997-1998
105. 1998-1999
106. 1999-2000
107. 2000-2001
108. 2001-2002
109. 2002-2003
110. 2003-2004
111. 2004-2005
112. 2005-2006
113. 2006-2007
114. 2007-2008
115. 2008-2009
116. 2009-2010
117. 2010-2011
118. 2011-2012
119. 2012-2013
120. 2013-2014
121. 2014-2015
122. 2015-2016
123. 2016-2017
124. 2017-2018
125. 2018-2019
126. 2019-2020
127. 2020-2021
128. 2021-2022
129. 2022-2023
130. 2023-2024
131. 2024-2025
132. 2025-2026
133. 2026-2027
134. 2027-2028
135. 2028-2029
136. 2029-2030
137. 2030-2031
138. 2031-2032
139. 2032-2033
140. 2033-2034
141. 2034-2035
142. 2035-2036
143. 2036-2037
144. 2037-2038
145. 2038-2039
146. 2039-2040
147. 2040-2041
148. 2041-2042
149. 2042-2043
150. 2043-2044
151. 2044-2045
152. 2045-2046
153. 2046-2047
154. 2047-2048
155. 2048-2049
156. 2049-2050
157. 2050-2051
158. 2051-2052
159. 2052-2053
160. 2053-2054
161. 2054-2055
162. 2055-2056
163. 2056-2057
164. 2057-2058
165. 2058-2059
166. 2059-2060
167. 2060-2061
168. 2061-2062
169. 2062-2063
170. 2063-2064
171. 2064-2065
172. 2065-2066
173. 2066-2067
174. 2067-2068
175. 2068-2069
176. 2069-2070
177. 2070-2071
178. 2071-2072
179. 2072-2073
180. 2073-2074
181. 2074-2075
182. 2075-2076
183. 2076-2077
184. 2077-2078
185. 2078-2079
186. 2079-2080
187. 2080-2081
188. 2081-2082
189. 2082-2083
190. 2083-2084
191. 2084-2085
192. 2085-2086
193. 2086-2087
194. 2087-2088
195. 2088-2089
196. 2089-2090
197. 2090-2091
198. 2091-2092
199. 2092-2093
200. 2093-2094
201. 2094-2095
202. 2095-2096
203. 2096-2097
204. 2097-2098
205. 2098-2099
206. 2099-2100
207. 2100-2101
208. 2101-2102
209. 2102-2103
210. 2103-2104
211. 2104-2105
212. 2105-2106
213. 2106-2107
214. 2107-2108
215. 2108-2109
216. 2109-2110
217. 2110-2111
218. 2111-2112
219. 2112-2113
220. 2113-2114
221. 2114-2115
222. 2115-2116
223. 2116-2117
224. 2117-2118
225. 2118-2119
226. 2119-2120
227. 2120-2121
228. 2121-2122
229. 2122-2123
230. 2123-2124
231. 2124-2125
232. 2125-2126
233. 2126-2127
234. 2127-2128
235. 2128-2129
236. 2129-2130
237. 2130-2131
238. 2131-2132
239. 2132-2133
240. 2133-2134
241. 2134-2135
242. 2135-2136
243. 2136-2137
244. 2137-2138
245. 2138-2139
246. 2139-2140
247. 2140-2141
248. 2141-2142
249. 2142-2143
250. 2143-2144
251. 2144-2145
252. 2145-2146
253. 2146-2147
254. 2147-2148
255. 2148-2149
256. 2149-2150
257. 2150-2151
258. 2151-2152
259. 2152-2153
260. 2153-2154
261. 2154-2155
262. 2155-2156
263. 2156-2157
264. 2157-2158
265. 2158-2159
266. 2159-2160
267. 2160-2161
268. 2161-2162
269. 2162-2163
270. 2163-2164
271. 2164-2165
272. 2165-2166
273. 2166-2167
274. 2167-2168
275. 2168-2169
276. 2169-2170
277. 2170-2171
278. 2171-2172
279. 2172-2173
280. 2173-2174
281. 2174-2175
282. 2175-2176
283. 2176-2177
284. 2177-2178
285. 2178-2179
286. 2179-2180
287. 2180-2181
288. 2181-2182
289. 2182-2183
290. 2183-2184
291. 2184-2185
292. 2185-2186
293. 2186-2187
294. 2187-2188
295. 2188-2189
296. 2189-2190
297. 2190-2191
298. 2191-2192
299. 2192-2193
300. 2193-2194
301. 2194-2195
302. 2195-2196
303. 2196-2197
304. 2197-2198
305. 2198-2199
306. 2199-2200
307. 2200-2201
308. 2201-2202
309. 2202-2203
310. 2203-2204
311. 2204-2205
312. 2205-2206
313. 2206-2207
314. 2207-2208
315. 2208-2209
316. 2209-2210
317. 2210-2211
318. 2211-2212
319. 2212-2213
320. 2213-2214
321. 2214-2215
322. 2215-2216
323. 2216-2217
324. 2217-2218
325. 2218-2219
326. 2219-2220
327. 2220-2221
328. 2221-2222
329. 2222-2223
330. 2223-2224
331. 2224-2225
332. 2225-2226
333. 2226-2227
334. 2227-2228
335. 2228-2229
336. 2229-2230
337. 2230-2231
338. 2231-2232
339. 2232-2233
340. 2233-2234
341. 2234-2235
342. 2235-2236
343. 2236-2237
344. 2237-2238
345. 2238-2239
346. 2239-2240
347. 2240-2241
348. 2241-2242
349. 2242-2243
350. 2243-2244
351. 2244-2245
352. 2245-2246
353. 2246-2247
354. 2247-2248
355. 2248-2249
356. 2249-2250
357. 2250-2251
358. 2251-2252
359. 2252-2253
360. 2253-2254
361. 2254-2255
362. 2255-2256
363. 2256-2257
364. 2257-2258
365. 2258-2259
366. 2259-2260
367. 2260-2261
368. 2261-2262
369. 2262-2263
370. 2263-2264
371. 2264-2265
372. 2265-2266
373. 2266-2267
374. 2267-2268
375. 2268-2269
376. 2269-2270
377. 2270-2271
378. 2271-2272
379. 2272-2273
380. 2273-2274
381. 2274-2275
382. 2275-2276
383. 2276-2277
384. 2277-2278
385. 2278-2279
386. 2279-2280
387. 2280-2281
388. 2281-2282
389. 2282-2283
390. 2283-2284
391. 2284-2285
392. 2285-2286
393. 2286-2287
394. 2287-2288
395. 2288-2289
396. 2289-2290
397. 2290-2291
398. 2291-2292
399. 2292-2293
400. 2293-2294
401. 2294-2295
402. 2295-2296
403. 2296-2297
404. 2297-2298
405. 2298-2299
406. 2299-2300
407. 2300-2301
408. 2301-2302
409. 2302-2303
410. 2303-2304
411. 2304-2305
412. 2305-2306
413. 2306-2307
414. 2307-2308
415. 2308-2309
416. 2309-2310
417. 2310-2311
418. 2311-2312
419. 2312-2313
420. 2313-2314
421. 2314-2315
422. 2315-2316
423. 2316-2317
424. 2317-2318
425. 2318-2319
426. 2319-2320
427. 2320-2321
428. 2321-2322
429. 2322-2323
430. 2323-2324
431. 2324-2325
432. 2325-2326
433. 2326-2327
434. 2327-2328
435. 2328-2329
436. 2329-2330
437. 2330-2331
438. 2331-2332
439. 2332-2333
440. 2333-2334
441. 2334-2335
442. 2335-2336
443. 2336-2337
444. 2337-2338
445. 2338-2339
446. 2339-2340
447. 2340-2341
448. 2341-2342
449. 2342-2343
450. 2343-2344
451. 2344-2345
452. 2345-2346
453. 2346-2347
454. 2347-2348
455. 2348-2349
456. 2349-2350
457. 2350-2351
458. 2351-2352
459. 2352-2353
460. 2353-2354
461. 2354-2355
462. 2355-2356
463. 2356-2357
464. 2357-2358
465. 2358-2359
466. 2359-2360
467. 2360-2361
468. 2361-2362
469. 2362-2363
470. 2363-2364
471. 2364-2365
472. 2365-2366
473. 2366-2367
474. 2367-2368
475. 2368-2369
476. 2369-2370
477. 2370-2371
478. 2371-2372
479. 2372-2373
480. 2373-2374
481. 2374-2375
482. 2375-2376
483. 2376-2377
484. 2377-2378
485. 2378-2379
486. 2379-2380
487. 2380-2381
488. 2381-2382
489. 2382-2383
490. 2383-2384
491. 2384-2385
492. 2385-2386
493. 2386-2387
494. 2387-2388
495. 2388-2389
496. 2389-2390
497. 2390-2391
498. 2391-2392
499. 2392-2393
500. 2393-2394
501. 2394-2395
502. 2395-2396
503. 2396-2397
504. 2397-2398
505. 2398-2399
506. 2399-2400
507. 2400-2401
508. 2401-2402
509. 2402-2403
510. 2403-2404
511. 2404-2405
512. 2405-2406
513. 2406-2407
514. 2407-2408
515. 2408-2409
516. 2409-2410
517. 2410-2411
518. 2411-2412
519. 2412-2413
520. 2413-2414
521. 2414-2415
522. 2415-2416
523. 2416-2417
524. 2417-2418
525. 2418-2419
526. 2419-2420
527. 2420-2421
528. 2421-2422
529. 2422-2423
530. 2423-2424
531. 2424-2425
532. 2425-2426
533. 2426-2427
534. 2427-2428
535. 2428-2429
536. 2429-2430
537. 2430-2431
538. 2431-2432
539. 2432-2433
540. 2433-2434
541. 2434-2435
542. 2435-2436
543. 2436-2437
544. 2437-2438
545. 2438-2439
546. 2439-2440
547. 2440-2441
548. 2441-2442
549. 2442-2443
550. 2443-2444
551. 2444-2445
552. 2445-2446
553. 2446-2447
554. 2447-2448
555. 2448-2449
556. 2449-2450
557. 2450-2451
558. 2451-2452
559. 2452-2453
560. 2453-2454
561. 2454-2455
562. 2455-2456
563. 2456-2457
564. 2457-2458
565. 2458-2459
566. 2459-2460
567. 2460-2461
568. 2461-2462
569. 2462-2463
570. 2463-2464
571. 2464-2465
572. 2465-2466
573. 2466-2467
574. 2467-2468
575. 2468-2469
576. 2469-2470
577. 2470-2471
578. 2471-2472
579. 2472-2473
580. 2473-2474
581. 2474-2475
582. 2475-2476
583. 2476-2477
584. 2477-2478
585. 2478-2479
586. 2479-2480
587. 2480-2481
588. 2481-2482
589. 2482-2483
590. 2483-2484
591. 2484-2485
592. 2485-2486
593. 2486-2487
594. 2487-2488
595. 2488-2489
596. 2489-2490
597. 2490-2491
598. 2491-2492
599. 2492-2493
600. 2493-2494
601. 2494-2495
602. 2495-2496
603. 2496-2497
604. 2497-2498
605. 2498-2499
606. 2499-2500
607. 2500-2501
608. 2501-2502
609. 2502-2503
610. 2503-2504
611. 2504-2505
612. 2505-2506
613. 2506-2507
614. 2507-2508
615. 2508-2509
616. 2509-2510
617. 2510-2511
618. 2511-2512
619. 2512-2513
620. 2513-2514
621. 2514-2515
622. 2515-2516
623. 2516-2517
624. 2517-2518
625. 2518-2519
626. 2519-2520
627. 2520-2521
628. 2521-2522
629. 2522-2523
630. 2523-2524
631. 2524-2525
632. 2525-2526
633. 2526-2527
634. 2527-2528
635. 2528-2529
636. 2529-2530
637. 2530-2531
638. 2531-2532
639. 2532-2533
640. 2533-2534
641. 2534-2535
642. 2535-2536
643. 2536-2537
644. 2537-2538
645. 2538-2539
646. 2539-2540
647. 2540-2541
648. 2541-2542
649. 2542-2543
650. 2543-2544
651. 2544-2545
652. 2545-2546
653. 2546-2547
654. 2547-2548
655. 2548-2549
656. 2549-2550
657. 2550-2551
658. 2551-2552
659. 2552-2553
660. 2553-2554
661. 2554-2555
662. 2555-2556
663. 2556-2557
664. 2557-2558
665. 2558-2559
666. 2559-2560
667. 2560-2561
668. 2561-2562
669. 2562-2563
670. 2563-2564
671. 2564-2565
672. 2565-2566
673. 2566-2567
674. 2567-2568
675. 2568-2569
676. 2569-2570
677. 2570-2571
678. 2571-2572
679. 2572-2573
680. 2573-2574
681. 2574-2575
682. 2575-2576
683. 2576-2577
684. 2577-2578
685. 2578-2579
686. 2579-2580
687. 2580-2581
688. 2581-2582
689. 2582-2583
690. 2583-2584
691. 2584-2585
692. 2585-2586
693. 2586-2587
694. 2587-2588
695. 2588-2589
696. 2589-2590
697. 2590-2591
698. 2591-2592
699. 2592-2593
700. 2593-2594
701. 2594-2595
702. 2595-2596
703. 2596-2597
704. 2597-2598
705. 2598-2599
706. 2599-2600
707. 2600-2601
708. 2601-2602
709. 2602-2603
710. 2603-2604
711. 2604-2605
712. 2605-2606
713. 2606-2607
714. 2607-2608
715. 2608-2609
716. 2609-2610
717. 2610-2611
718. 2611-2612
719. 2612-2613
720. 2613-2614
721. 2614-2615
722. 2615-2616
723. 2616-2617
724. 2617-2618
725. 2618-2619
726. 2619-2620
727. 2620-2621
728. 2621-2622
729. 2622-2623
730. 2623-2624
731. 2624-2625
732. 2625-2626
733. 2626-2627
734. 2627-2628
735. 2628-2629
736. 2629-2630
737. 2630-2631
738. 2631-2632
739. 2632-2633
740. 2633-2634
741. 2634-2635
742. 2635-2636
743. 2636-2637
744. 2637-2638
745. 2638-2639
746. 2639-2640
747. 2640-2641
748. 2641-2642
749. 2642-2643
750. 2643-2644
751. 2644-2645
752. 2645-2646
753. 2646-2647
754. 2647-2648
755. 2648-2649
756. 2649-2650
757. 2650-2651
758. 2651-2652
759. 2652-2653
760. 2653-2654
761. 2654-2655
762. 2655-2656
763. 2656-2657
764. 2657-2658
765. 2658-2659
766. 2659-2660
767. 2660-2661
768. 2661-2662
769. 2662-2663
770. 2663-2664
771. 2664-2665
772. 2665-2666
773. 2666-2667
774. 2667-2668
775. 2668-2669
776. 2669-2670
777. 2670-2671
778. 2671-2672
779. 2672-2673
780. 2673-2674
781. 2674-2675
782. 2675-2676
783. 2676-2677
784. 2677-2678
785. 2678-2679
786. 2679-2680
787. 2680-2681
788. 2681-2682
789. 2682-2683
790. 2683-2684
791. 2684-2685
792. 2